



氟塑料化学回收研究进展与发展趋势

陈彦臻^{1,2†}, 刘东旭^{1,2†}, 张伟杰^{1,2}, 官军³, 梅清清^{1,2*}

1. 浙江大学, 土壤污染防治与安全全国重点实验室, 杭州 310058

2. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058

3. 浙江佳人新材料有限公司, 绍兴 312000

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: meiqq@zju.edu.cn

2026-02-10 收稿, 2026-04-08 修回, 2026-05-13 接受, 2026-05-15 网络版发表

国家重点研发计划(2024YFC3907000)、浙江省重点研发计划(2024C03112)和国家自然科学基金(22576180)资助

摘要 氟塑料因其独特的碳-氟(C-F)键赋予的优异性能而在高技术领域得到广泛应用, 但其高稳定性和难降解特性使废弃氟塑料成为“永久性污染物”, 对资源循环利用与生态安全构成严峻挑战. 本文系统综述了氟塑料化学回收领域的最新研究进展, 重点聚焦以化学键断裂调控为核心的回收技术. 文章介绍了高温热裂解、电子束加热及等离子体辅助加热等非选择性键断裂路径, 以及基于催化剂调控和能场耦合的C-F键选择性断裂新策略, 并总结了碳骨架回收与升级改性等技术在实现材料功能化和高值化利用中的应用进展. 进一步指出, 氟塑料化学回收研究正由以脱氟为主的单一策略, 逐步向“固氟-用氟-保碳”一体化方向发展, 以实现氟资源的闭环循环与碳骨架的高值利用. 最后, 本文分析了该领域在复杂体系适应性、快速转化反应机理认知、规模化应用及产业链衔接等方面面临的关键挑战, 并展望了绿色催化体系构建、过程强化与系统集成发展方向.

关键词 氟塑料, 化学回收, 资源化, 高值化, 脱氟

塑料凭借其轻质、易加工、化学性质多样及成本低廉等优异特性, 已成为日常生活中不可或缺的材料, 广泛应用于包装、纺织、建筑与交通等领域^[1-5]. 作为石化工业的重要产品, 然而, 广泛使用的塑料也产生了一系列的问题: 塑料在全生命周期内产生的温室气体排放约占全球总量的4.5%^[6,7]. 同时, 塑料制品中常添加的染料、阻燃剂等助剂多具有较强生物毒性, 可能干扰脂质代谢过程, 并与糖尿病、心血管疾病及中风等健康风险的升高相关^[8,9]. 此外, 废弃塑料在环境中长期积累会逐渐破碎并降解为微塑料乃至纳米塑料颗粒, 对生态系统及生物体构成持续性威胁^[10-12].

在各类塑料中, 卤代聚烯烃(如聚氯乙烯PVC)因其优异的性能与广泛的应用而受到持续关注^[13]. 然而, 在

其制造与加工过程中, 可能释放有毒的卤代气体或颗粒, 对作业人员及周边环境造成直接危害^[14,15]. 这类材料废弃后难以自然降解, 可长期存留于环境中, 并通过物理磨损、光降解等作用逐步释放含卤素的小分子有机污染物(如二噁英类物质), 从而进入水体、土壤及大气系统^[16-19]. 这些卤代化合物通常具有生物累积性与高毒性, 可沿食物链传递与富集, 干扰生物内分泌功能, 导致肝肾功能损伤, 并具有潜在的致癌与致突变风险^[20,21]. 目前, 全球每年通过化石原料生产的卤代聚烯烃塑料约5000万吨, 其中超过4300万吨最终成为环境中的废弃物^[22]. 因此, 如何实现卤代聚烯烃的安全、低环境影响的可持续循环, 已成为该领域亟待突破的关键挑战.

引用格式: 陈彦臻, 刘东旭, 张伟杰, 等. 氟塑料化学回收研究进展与发展趋势. 科学通报

Chen Y, Liu D, Zhang W, et al. Research progress and development trends in the chemical recycling of fluoroplastics (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: 10.1360/CSB-2026-0208

氟塑料是一类分子结构中含氟原子的卤代聚烯烃, 其特性归因于强极性且高键能的碳-氟(C-F)键, 因而表现出卓越的化学惰性、耐热性、介电性能、低摩擦性、不黏性及耐候性等综合理化性能. 然而, 正是这些赋予其优异性能的结构特征, 也导致该类材料在废弃后极难通过自然过程降解, 常被称为“永久化学品”, 对生态系统与人体健康构成长期潜在风险.

针对氟塑料(常被称为“永久污染物”)的处置, 主要依赖于焚烧、填埋以及物理回收与化学回收等技术途径^[23]. 然而, 现有方法在实施中难以避免二次污染的风险. 在高温焚烧过程中, 氟塑料因C-F键键能极高, 在常规焚烧温度(850~1100℃)下难以实现C-F骨架的完全断裂, 导致燃烧不充分, 释放大量挥发性全氟烷烃、全氟烯烃及环状含氟有机物. 若炉膛温度低于1200℃或炉内氧含量波动, 还会生成副产物多氟二苯并对二噁英和多氟二苯并呋喃^[24]. 这类物质的毒性当量高于传统卤代聚烯烃热解副产物氯代二噁英, 并易在烟气净化系统低温段重新合成, 最终随飞灰进入环境. 实际监测表明, 袋式除尘器收集的飞灰中全氟及多氟烷基物质(PFAS)浓度可达mg/kg级别^[25], 若将其用于建材或填埋, 将导致污染物的二次扩散. 填埋处理同样存在长期环境风险. 尽管氟塑料具有极强的化学惰性, 在填埋场中几乎不发生生物降解(半衰期超过1000年), 但在碱性渗滤液(pH>9)和紫外辐照协同作用下, 其表面C-F键可缓慢水解生成可溶性氟离子(F⁻)及短链全氟羧酸,

致使渗滤液中氟化物浓度高达《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598-2019)限值的20~50倍^[26]. 同时, 填埋过程中被微塑料吸附的全氟辛酸(PFOA)及新型替代物(如GenX、ADONA)可经扩散进入土壤-植物系统, 并通过食物链生物放大, 从而对周边居民构成长期暴露威胁. 因此, 传统焚烧与填埋不仅无法回收氟资源, 还会成为PFAS与氟化物持续释放的延迟污染源. 物理回收法通过清洗、粉碎、干燥后加热熔融挤出或压制重塑, 工艺简单、成本较低, 但难以有效去除油墨、染料及添加剂等杂质, 导致再生塑料纯度与性能下降^[27], 且熔融过程可能释放氟化物, 带来环境风险. 相比之下, 化学回收可在分子层面精准断裂并重组化学键, 实现聚合物高值化再生. 针对废氟塑料, 该方法能定向转化C-C键与C-F键, 兼具碳资源循环与卤素污染控制的双重潜力, 近年来逐渐成为该领域的研究热点.

在当前废氟塑料环境治理与资源循环需求日益紧迫的背景下, 本综述聚焦其化学回收的最新研究进展. 首先阐述了氟塑料的固有特性与其化学回收可行性之间的内在联系, 进而系统评述了近年来针对其分子链中不同化学键(尤其是C-F键)精准断裂或选择性保留所发展的各类资源化升级路径. 文中着重探讨C-F键在回收过程中的关键角色, 并对多种宏观转化策略与改性方向进行梳理与展望(图1). 同时, 指出现有化学回收技术在规模化应用中面临的核心瓶颈, 旨在为发展绿色催化体系、实现过程强化与系统集成提供理论

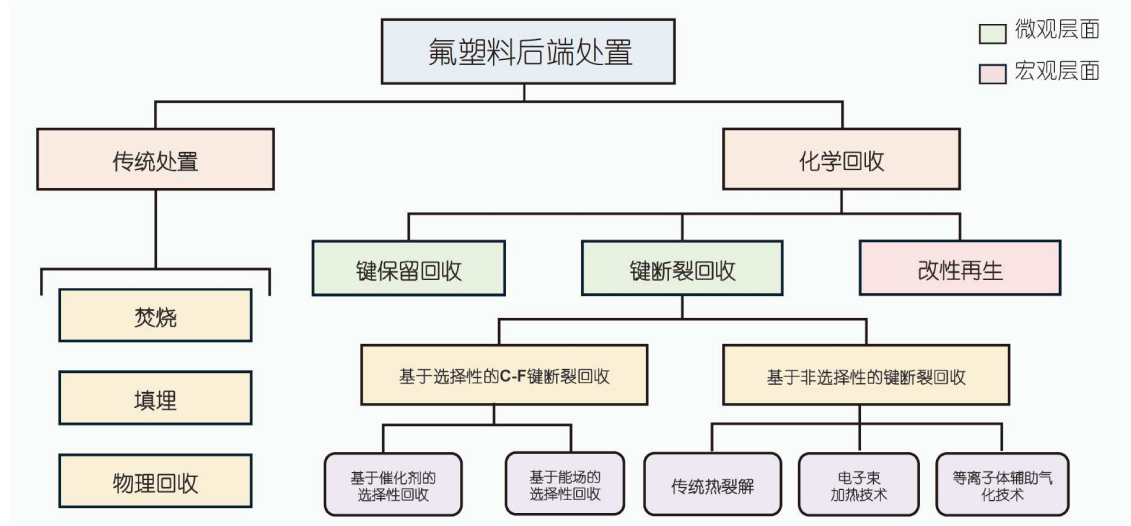


图1 (网络版彩色)氟塑料后端处置路径

Figure 1 (Color online) End-of-life treatment pathways for fluoroplastics

依据与技术思路,从而推动氟塑料化学回收向高值化、无害化及工业化的方向迈进。

1 氟塑料性质概述

相较于其他卤代聚烯烃,氟塑料的核心特征源于其分子中的C—F键。该键能高达485 kJ/mol^[28],显著高于C—Cl键(332 kJ/mol)和C—Br键(276 kJ/mol),是有机化学中键能最高的化学键之一,因而赋予材料极强的化学稳定性,使其在自然环境中几乎不发生氟脱除,半衰期超1000年。氟元素具有极高的电负性(4.0)^[29],其强吸电子效应使C—F键呈现极大极性与键偶极矩,分子间偶极—偶极与电荷—偶极作用显著,并在分子外围形成致密的“氟壳”,从而表现出优异的电绝缘性与突出的疏水疏油特性。此外,C—F键键长较短(约1.38~1.42 Å)^[30],在碳—卤键中亦属最短^[31],其较高的键强度与分子链刚性共同导致材料具有极低的动摩擦系数。上述由C—F键衍生的一系列独特性质,赋予了氟塑料最强的化学惰性与最高的稳定性,使其在国防、航空航天、医疗及电子等高端领域获得关键应用^[32]。

氟塑料通常由含氟单体通过均聚或共聚反应制备,

主要类别包括聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、氟化乙烯丙烯共聚物(FEP)和聚氟乙烯(PVF)等(表1)。其中,PTFE是最早实现工业化且最具代表性的氟塑料。它由四氟乙烯(TFE)经自由基聚合制得,为直链型全氟聚烯烃,结构单元为 $-(CF_2-CF_2)_n-$,分子主链完全由 $-CF_2-$ 基团构成。这一结构赋予PTFE在氟塑料中最为突出的化学惰性与环境稳定性,使其在250℃高温下仍能保持性能稳定,并对极端化学与物理条件表现出优异的耐受性。因此,PTFE在多个高端领域中具有不可替代的地位,主要包括航空航天的高频绝缘部件、半导体行业的高纯化学品输送管路、医用人造血管、不粘炊具涂层、自润滑密封材料以及强腐蚀环境下的设备内衬等^[33,34]。PVDF是由偏氟乙烯(VDF)经自由基聚合制得的半结晶型氟聚烯烃,其分子链由重复单元 $-CH_2-CF_2-$ 交替构成。结构中C—F键与C—H键的电负性差异使PVDF链段具有显著的永久偶极矩($\mu \approx 7 \times 10^{-30}$ C·m),可形成具有压电响应的 β 晶相,赋予该材料良好的电化学功能特性^[35]。因此,PVDF广泛应用于锂离子电池正极黏结剂、压电传感器、耐高电压绝缘材料及精密分离膜等领域^[36]。FEP是由TFE与六氟

表1 (网络版彩色)常见的氟塑料及其用途

Table 1 (Color online) Common fluoroplastics and their applications

塑料类型	结构式	键类型	用途
PTFE	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$	C—C、C—F	航空航天、半导体、医用人造血管、不粘炊具涂层、自润滑密封材料、强腐蚀环境下的设备内衬
PVDF	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$	C—C、C—F C—H	锂离子电池正极黏结剂、压电传感器、耐高电压绝缘材料及精密分离膜
PVF	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$	C—C、C—F C—H	耐候保护层、防腐涂层、电子元件、医疗器械和精密仪器的特种包装
FEP	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_x \left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{CF}_3 \quad \text{F} \end{array} \right)_y$	C—C、C—F	高频同轴电缆绝缘、光伏组件封装材料
ETFE	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_x \left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_y$	C—C、C—F C—H	包装、大型建筑空间膜结构、农业温室、光伏电池板封装层
ECTFE	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_x \left(\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_y$	C—C、C—F C—H、C—Cl	化工设备、储罐、管道和阀门的耐腐蚀衬里或涂层

丙烯(HFP)通过无规共聚制得的全氟聚烯烃材料, 典型单体摩尔比约为9:1. 其分子主链由 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 单元与含 $-\text{CF}_3$ 侧基的 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-$ 单元构成, 侧基的存在降低了链结构规整性, 使其熔点低于PTFE. 由于整体仍保持全氟结构, FEP具有优异化学惰性和热稳定性, 常用于高频同轴电缆绝缘、光伏组件封装等对性能要求较高的领域^[37].

除了上述几种外常见类型外, 氟塑料还包括乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)等. 综合分析表明, 这类材料主要由C-F、C-H与C-C等化学键构成, 其中C-F键具有最高的键能与稳定性, 其形成的致密“氟壳”结构是赋予氟塑料优异化学惰性与环境耐受性的关键因素^[38]. 相对而言, C-H键键能较低、稳定性较差, 但其极性与可极化性赋予材料一定的晶体压电特性^[39], 同时在分子链中引入可被臭氧/紫外线等攻击的活性位点^[40], 因而成为多种改性或再生技术的作用点. C-C键在三种键型中键能最低, 主要影响链段柔顺性与结晶行为, 也是热裂解过程中最易断裂的位点^[41]. 在常规热裂解条件下, C-C键断裂易生成TFE等有毒含氟有机物及氟化氢(HF)等无机氟化物. 这些物质不仅具有腐蚀性, 还能通过生物积累进入人体, 长期暴露会对骨骼和细胞组织造成损害, 并显著增加致癌与炎症风险^[42,43]. 因此, 如何在化学回收过程中保持C-C骨架的相对完整, 同时实现氟元素的可控转化与固定, 已成为该领域实现安全、高效资源再生的核心科学问题.

基于氟塑料中化学键的特性差异, 其化学回收研究主要围绕“键断裂”与“键保留”两大策略展开. 在键断裂方向, 研究经历了从早期热裂解到近年来快速发展的机械化学法过程, 对C-F键的态度也从最初被忽视逐步转向系统考量与可控活化, 推动回收过程向环境友好与资源化方向发展. 在键保留策略下, 断裂C-F键后所保留的碳骨架可作为化学催化剂, 应用于有机氟合成等反应领域. 此外, 在宏观层面, 通过对氟塑料特定化学位点进行接枝、交联等改性, 也实现了材料的升级再生, 并已获得若干具备实际应用潜力的再生产品. 总体而言, 围绕化学键开展的氟塑料回收研究已取得显著进展, 并为实现其高值化、无害化循环提供了重要路径.

2 氟塑料的键断裂回收

氟塑料极高的C-F键能虽赋予材料优异的化学稳

定性, 却也使其在自然环境中难以降解. 如何在避免过度能耗与二次污染的同时, 实现C-F键的有效断裂、氟元素的可控回收及碳资源的定向转化, 是该领域面临的核心挑战. 目前相关研究主要沿着两个方向展开: 一是基于非选择性键断裂的回收策略, 主要依赖热裂解、电子束辐照或等离子体等高能物理手段, 通过外部能量输入无差别断裂聚合物骨架中的C-C键与C-F键; 二是针对C-F键进行的选择性转化与回收, 借助催化活性中心、光电激发或机械力化学作用, 精准活化C-F键, 从而实现氟元素的无害化固定或高值转化. 二者在反应机理、产物分布及技术适用性方面存在显著差异, 不同策略下脱氟反应机理如图2所示.

2.1 基于非选择性键断裂的回收

氟塑料的化学回收研究始于热裂解技术. 该方法通常在惰性气氛中进行, 对化学键的断裂缺乏选择性, 主要通过对材料整体加热实现分解^[49]. 例如, Lewis等人^[50]发现, PTFE在550℃惰性气氛中热解时, 主要产物为TFE及少量HFP, 该过程并未区分C-C键与C-F键的断裂顺序. 后续Song等人^[51]的研究进一步证实, 在热解体系中引入水蒸气后, H $\cdot$ 可竞争性夺取F $\cdot$ 转化为HF, 表明C-C键与C-F键的断裂在时间尺度上接近, 并揭示了含氟烷烃在过程中再合成的可能路径. 尽管热裂解难以实现化学键的选择性断裂, 但长期研究在提升转化效率与产物选择性方面取得了进展. 例如, Zhang等人^[44]通过优化热解工艺, 成功获得了纯度高达98%的TFE. 这些工作为氟塑料的规模化热化学处理奠定了基础, 同时也凸显了开发更具选择性与可控性的转化方法的必要性.

2.1.1 传统热裂解

热裂解作为一种广泛应用于传统塑料(如聚乙烯、聚丙烯)化学降解的技术^[52-54], 在结构类似的氟塑料回收中也具有适用性. 该技术旨在通过高温断裂聚合物主链, 将其转化为可利用的小分子化合物^[55]. 以PVDF为例, 其热分解是一个涉及多种化学键断裂的复杂自由基链式反应, 属于典型的非选择性键断裂回收过程^[56]. 在400℃以上, PVDF分子链中的C-C键、C-H键及C-F键均可能发生断裂, 生成含氟自由基^[57]. 这些自由基可进一步引发链式反应, 促使相邻链段断裂, 释放氟离子并与C-H键断裂产生的质子结合形成HF. 同时, 脱氟过程导致分子链形成不饱和结构, 最终通过自由基重组生成稳定的小分子产物, 例如HF、四氟化碳

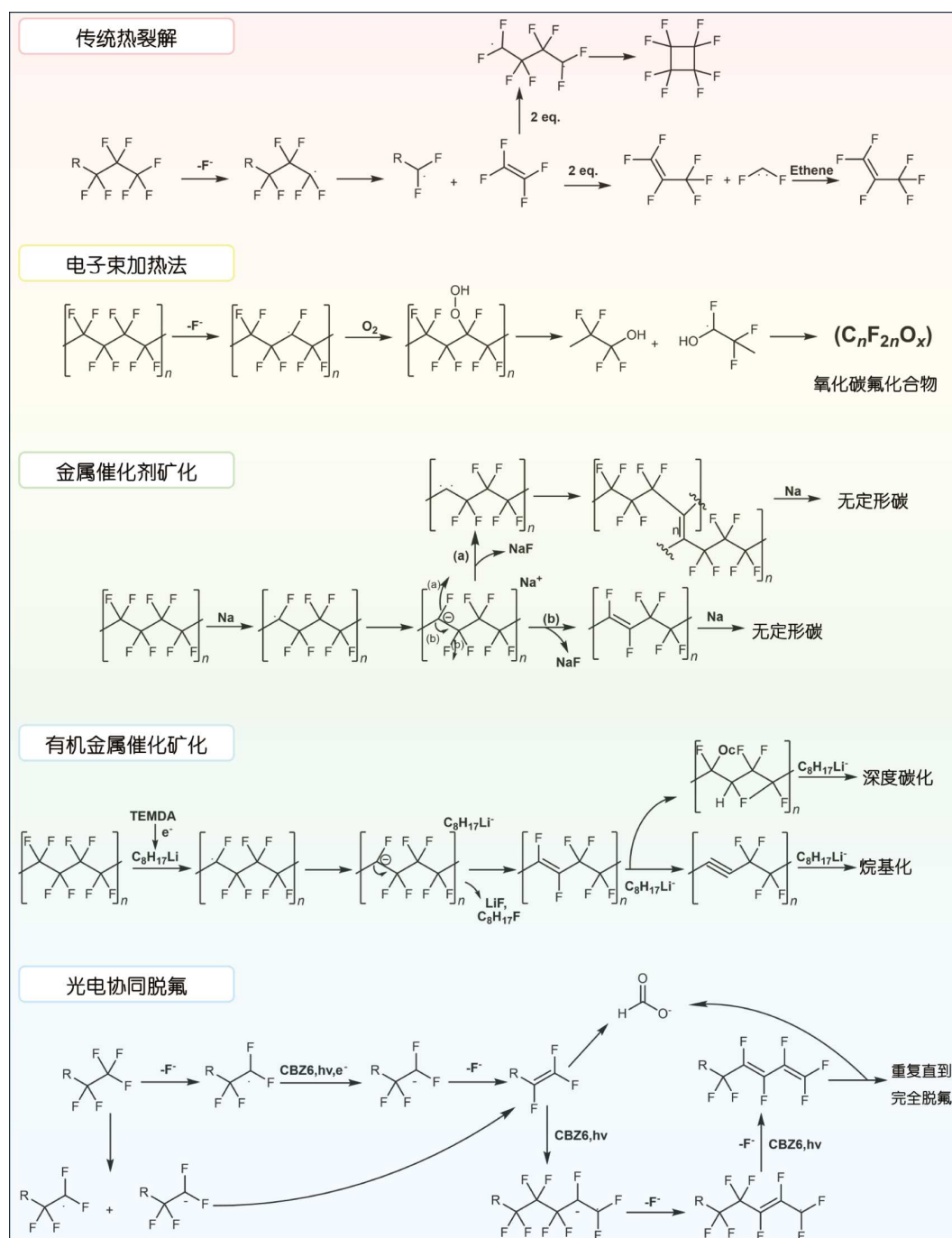


图 2 (网络版彩色) 氟塑料(以PTFE为例)不同策略下断链及氟回收机理^[44-48]

Figure 2 (Color online) Chain scission and fluorine recovery mechanisms of fluoroplastics (with PTFE as a representative) under different strategies^[44-48]

(CF₄)、六氟乙烷(C₂F₆)、VDF、1,3,5-三氟苯等^[58]。

PTFE的热裂解过程相对直接, 主要涉及C-C键和C-F键的断裂与重组^[59]。反应中形成的·CF₂-CF₂·双自由基可显著加速链式降解进程, 最终生成以四氟乙烯

(TFE)为主的含氟有机小分子^[60]。Zhang等人^[44]研究表明, 在500℃、绝对压力低于0.5 kPa的条件下, 废旧PTFE可在5~10 min内实现近乎完全转化, 并以高达98%的收率获得高纯度TFE单体。Simon和Kaminsky^[61]

则在流化床反应器中采用蒸汽热裂解技术处理含填料(如炭黑、玻璃纤维或青铜)的废旧PTFE,实现了76%的TFE收率,同时获得HFP与八氟环丁烷($c-C_4F_8$)等高附加值副产物.这些裂解产物可作为高品质化工原料,用于氟塑料的闭环生产或其他高价值含氟化学品的合成.

传统热裂解技术在氟塑料回收中仍面临多方面挑战.以PTFE为例,其热解通常需在550°C以上进行,能耗较高^[60],制约了该技术的规模化应用.更为重要的是,Dolatbad等人^[62]研究指出,氟塑料在热处理过程中不仅可能生成部分PFAS,还会释放大量挥发性含氟有机物(如TFE)及无机氟化物(如具有强腐蚀性的HF).因此,在制定含氟废物的热处理策略时,必须对其分解产物进行严格的环境与健康风险评估.因此,尽管热裂解在资源回收方面展现出一定潜力,但其整体回收效率、环境影响和经济可行性仍需系统深入的研究与评估.

2.1.2 电子束加热技术

电子束热处理是一种利用高能电子束对材料表面进行快速加热的表面处理技术^[63],在PFAS降解中展现出良好的效果^[64].与传统热裂解不同,该技术中高能电子可直接引发聚合物分子内化学键的断裂及自由基生成^[65],从而能在相对较低温度下实现氟塑料的断链解聚.研究表明,氧气氛围中温度升高与电子束辐照之间存在显著协同效应^[45],可大幅降低PTFE完全分解所需的能量输入.例如,在7.5 MGy的吸收剂量下,PTFE的失重率从30°C时的18%显著提高至270°C时的91%,并在370°C下仅需2.5~5.0 MGy即可实现完全气化.机理研究表明,高温不仅加速了辐照引发的C-F键断裂(脱氟)和氧化进程,还促进生成一系列氧化氟碳化合物($C_nF_{2n}O_x$)及短链全氟烷烃.该技术的突出优势在于卓越的能效:在上述优化条件下,处理1吨PTFE的总能耗仅为0.62 MWh,较传统热裂解工艺(2.8~4.2 MWh/吨)降低76%~85%.凭借其显著降低反应温度和提高能量利用效率的特点,电子束热处理有望在工业规模上实现氟塑料的高效、低碳回收.

2.1.3 等离子体辅助气化技术

等离子体是区别于固态、液态和气态的物质第四态,本质为部分或者完全电离的气体,由自由电子、离子以及激发态和基态的中性原子与分子组成^[66].该技术凭借高反应活性与精准的能量输入,为含氟聚合物的定向转化提供了新途径.其核心优势在于能产生大

量高活性粒子,在高效断裂C-F键的同时,通过反应路径显著抑制有毒含氟副产物的生成^[67].Chu等人^[68]通过多尺度模拟与实验相结合,系统揭示了聚四氟乙烯(PTFE)在热等离子体气化中的微观降解机理.结果表明,在功率为22 kW的直流热等离子体装置中,以 $O_2/C=4.65$ 、 $H_2O/C=4.00$ 为反应条件,PTFE粉末在5 min内无机氟转化率达80.12%、有机氟转化为无机氟化物和氟化C1化合物比例达100%,气相产物主要为 CO_2 、CO、F与 COF_2 ,未检测到PFAS,表明热等离子体气化是一种高效且二次污染风险较低的PTFE处置技术.

2.2 基于选择性C-F键断裂的回收

尽管非选择性键断裂回收策略可将氟塑料转化为部分高值化学品,但该过程常伴随有毒含氟小分子及PFAS的生成,存在显著的环境风险^[69].与依赖高能量输入克服反应能垒的传统方法不同,另一类研究聚焦于C-F键的选择性活化,致力于发展定向断裂与重构的新途径.围绕C-F键活化机制,Guo等人^[70]基于密度泛函理论(DFT)计算,系统研究了26种路易斯碱-硼自由基对C-F键的活化行为.研究发现,该过程并非遵循传统的卤素原子转移机制,而是通过协同的电子-氟离子转移的路径实现,该路径要求试剂能同步完成电子转移与氟离子捕获,从而实现C-F键的高效、选择性活化.在实验层面,Tasker等人^[71]利用X射线光电子能谱(XPS)在超高真空下原位监测钠原子与PTFE表面的反应过程,揭示了碱金属在氟塑料表面的脱氟机制.低剂量钠原子与C-F键发生单电子转移反应,生成氟化钠(NaF)并脱附,留下富碳表面,这一过程促使PTFE在室温下发生自由基型脱氟,而非形成有机氟化物.在此基础上,如何实现氟元素固定与无害化成为关键研究方向.Yang等人^[72]通过研究PTFE在机械化学作用下C-F键断裂与金属-氟键形成,提出磷酸盐亲核进攻机理,成功将氟塑料中所有C-F键定量转化为易分离、易固定的KF与 K_2PO_3F ,实现了“永久化学品”的固定化与无害化处理.

2.2.1 基于催化剂的选择性回收

相比之下,催化矿化策略为氟塑料的低风险回收提供了新思路.传统热裂解虽能断裂C-F键,但产物多为挥发性含氟有机物及HF,残余固体中仍存在含氟组分,后续处理困难.为克服上述局限,研究者引入催化剂,通过参与基元反应、形成低活化能过渡态来显著降低C-F键断裂能垒^[73-75].同时,催化剂兼具矿化剂功

能, 通过碱性捕捉将释放的氟以固体金属盐形式固定, 从而实现氟塑料的彻底矿化^[76]. 近年来, 无机碱/盐、碱金属及有机金属配合物等在C-F键选择性活化方面展现出良好潜力(表2). 例如, Yanagihara与Katoh^[77]利用熔融氢氧化钠(500℃)处理PTFE等氟塑料, 成功将氟以NaF形式固定, 经水溶后加CaCl₂沉淀, 可获得产率达73.8%的氟化钙(CaF₂, 即天然萤石的主要成分). Yang等人^[78]以Ca(OH)₂为矿化剂, 在550℃下也实现了氟元素的固定, 该过程不产生HF、COF₂等有毒小分子, 环境相容性显著优于传统热裂解. 金属单质同样可作为有效的矿化剂. Wang等人^[79]将PTFE、金属镁粉与干冰置于高压釜中, 在650℃反应6 h, 使PTFE中碳和氟分别完全转化为球形碳颗粒与氟化镁(MgF₂). 所得MgF₂具备光学材料应用潜力, 从而提升了产物的资源价值.

在氟塑料的催化矿化过程中, 有机金属催化剂凭借金属-碳键、可调控的配体环境, 能够高效、高选择性地活化C-F键. 这类催化剂主要利用金属中心的亲核性或还原能力^[80], 在较温和条件下促进C-F键断裂, 并将氟以无机盐形式固定. 例如, Hlavatý等人^[47]以辛基锂为烷基化与脱氟试剂, 四甲基乙二胺为催化剂, 通过配位作用增强辛基锂的亲核性, 在正庚烷溶液中于110~120℃处理PTFE粉末. 反应48 h后, 经洗涤得到氟化锂(LiF). 残余固体在氧气流中燃烧并吸收测定, 氟含量由初始的72%降至0.8%, 脱氟率达到98%, 实现了PTFE的一步法脱氟与辛基接枝改性. 该过程表明, 有机金属试剂可通过直接亲核进攻实现C-F键的高效断裂

与氟的完全固定. 此外, 借助配体的电子给予能力, 有机金属体系可在更温和条件下实现C-F键的活化. Costello与McCarthy^[81]使用苯偶姻/叔丁醇钾在DMSO中生成的苯偶姻二阴离子处理PTFE薄膜, 于50℃反应6 h后, 材料由白色变为具有金属光泽的金色. XPS与重量分析证实, 薄膜发生了深度脱氟, 平均每个-CF₂-CF₂-单元失去约3.8个氟原子, 反应深度超过2500 Å, 并以95%的收率生成氟化钾(KF). 该研究不仅验证了PTFE在非高温条件下深度脱氟的可行性, 也彰显了有机金属催化剂在实现氟塑料低温、高选择性脱氟方面的显著优势.

有机金属催化技术不仅能将氟塑料中的氟转化为无机盐实现稳定化, 还可以进一步转化为高附加值的含氟化学品, 从而显著提升资源回收的经济性. 例如 Sheldon等人^[82]在室温常压的温和条件下, 采用含Mg-Mg键的β-二酮亚胺镁(I)二聚体配合物与4-二甲氨基吡啶(DMAP)体系, 成功实现了PTFE表面的选择性脱氟, 以85%的产率生成可溶性的分子镁-氟配合物. 该配合物可直接作为高效氟源, 用于合成三甲基硅氟、四氟硼酸盐及苯甲酰氟等一系列高值含氟化学品. 这一策略不仅避免了含氟有毒副产物的生成, 还实现了氟资源从聚合废弃物到精细化学品的定向转化.

在上述有机金属催化体系之外, 单原子催化剂近年来也为C-F键的选择性活化与塑料的高值转化提供了全新思路. 单原子催化剂具有原子利用率高、配位环境可调、活性位点均一等优势, 在C-F键选择性活

表 2 PTFE催化矿化研究汇总

Table 2 Summary of research on catalytic mineralization of PTFE

催化剂类型	催化剂/矿化剂体系	反应条件	主要产物/回收效果	参考文献
无机碱/盐	熔融NaOH	500℃, 常压, 3 h	NaF, 后处理为CaF ₂ , 产率73.8%	[77]
	Ca(OH) ₂	550℃, 超临界水环境, 12 h	CaF ₂ 红外光谱无游离氟信号	[78]
	K ₃ PO ₄ /K ₄ P ₂ O ₇	25℃, 常压, 35 Hz球磨, 3~6 h	KF/K ₂ PO ₃ F 产率均99%	[72]
碱/碱土金属	金属Na	室温, 常压, 30 Hz球磨, 1 h	NaF 产率98%	[83]
	金属Mg	650℃, 高压, 超临界CO ₂ 环境, 6 h	MgF ₂ 红外光谱无游离氟信号	[79]
有机金属催化剂	辛基锂+TMEDA	110~120℃, 常压, 48 h	LiF, 脱氟率约98%	[47]
	苯偶姻二钾	50℃, 常压, N ₂ 保护气, DMSO溶剂, 6 h	KF, 产率约95%	[81]
	B-二酮亚胺镁(I)二聚体+ DMAP	室温, 常压, Ar保护气, 苯溶剂, 16 h	可溶性镁-氟配合物, 产率85%	[82]

化与塑料高值化转化中的展现出独特潜力。通过优化单原子活性中心(如Pt、Fe、Cu)及其配位环境,该类催化剂已初步实现在温和条件下对全氟化合物中惰性C-F键的高效活化与断裂^[84]。同时,在典型微塑料的催化降解中,单原子催化剂可介导类芬顿反应等路径,将塑料链选择性转化为含氧有机物、羧酸等高附加值化学品,或耦合产氢过程实现能源回收^[85,86]。上述研究表明,单原子催化剂凭借其精准的活性中心设计与电子结构调控能力,有望突破传统催化体系在反应选择性、能耗及副产物控制方面的局限。未来,结合氟塑料分子结构特点,开发具有特定配位环境的单原子催化剂,并在温和反应条件下实现含氟聚合物的精准脱氟与高值化转化,将是该领域极具潜力的发展方向。

2.2.2 基于能场的选择性回收

在化学回收领域,能场是指利用外部物理场(如光、电、机械力、等离子体等)在反应位点集中输入能量或活化作用,以驱动或加速化学转化的策略^[87]。对于氟塑料而言,能场技术能够通过精准调控材料表面或局部的能量状态,有效提高C-F键的断裂效率,因此受到广泛关注。目前,光催化、光电协同催化、机械化学等技术已成为该领域的主要研究方向。

光催化利用可见光或太阳光激发催化剂,驱动化学反应进行^[23]。光生电子可注入C-F键的 σ^* 反键轨道,瞬态削弱键级,从而在温和条件下实现氟塑料的选择性脱氟。近年来,光催化已被广泛应用于PTFE等含氟聚合物的降解与资源化。Zhang等人^[88]开发了一种基于扭曲卟啉核心有机光还原剂KQGZ的光催化体系(图3),在40~60℃、碱和电子供体(如甲酸铯)存在的条件下,于二甲亚砜(DMSO)溶剂中实现了PTFE的高效脱氟,氟离子以KF形式回收,回收率达96%。Liu等人^[89]则构建了由苯并茚单酰亚胺(BPI)和四丁基氟化铵($n\text{-Bu}_4\text{NF}$)组成的可见光有机光催化体系(图3)。在25℃、405 nm蓝光LED照射下反应16~96 h,可高效还原活化聚(4-氟苯乙烯)(PFS)中的C-F键,在光催化脱氟过程中,能场带的作用机制在于多光子吸收将催化剂激发至具有超强还原电势(如-3.64 V)的激发态,从而获得向C-F σ^* 反键轨道注入电子的能力。电子注入后,C-F键发生碎片化,生成碳自由基。通过调控反应体系,可实现多样化转化:加入叔戊醇作为质子源时,得到氢化脱氟产物;若使用双硼试剂、亚磷酸酯、芳基卤或硫/硒亲电试剂替代醇,则可分别实现硼化、磷酸酯化、杂芳基化、硫化或硒化等功能化修饰,DFT计算

进一步揭示了该过程关键限速步骤:单纯氧化 F^- 需要高达+2.34 V的超高电势,远超催化剂中间体0.94 V的氧化能力。但当 F^- 与醇形成氢键簇合物后,其氧化电势降低至约1 V,使得光催化循环得以进行。计算和实验结果共同证实,在该循环中 F^- 本身并非直接电子供体,而是通过与醇形成氢键簇合物,降低醇负离子的氧化电势,间接驱动光催化脱氟反应的持续进行。上述工作表明,光催化不仅能在接近室温条件下实现氟的高效脱除与固定,还可通过自由基反应路径实现C-F键的功能化转化,为氟塑料的高值回收提供了灵活且环境友好的新策略。

然而,氟塑料因其强疏水疏油性及在常见溶剂中的难溶性,导致其与催化体系接触受限;同时固态材料对光的遮蔽效应也严重制约了传统光催化效率。针对这一瓶颈,Fu等人^[48]发展了可见光催化与电化学协同的策略,构建了超级电容器辅助的电光还原催化体系(图3),该体系以卟啉类光催化剂CBZ6为光还原剂,在光照下激发产生的电子可有效注入C-F键的反键轨道,促使其活化断裂。在55℃、常压条件下反应36 h,PTFE的脱氟率可达96%。与单独的光催化体系相比,该方法无需依赖过量无机盐或有机小分子作为电子牺牲剂,在提升反应效率的同时显著减少了副产物的生成。

机械化学技术作为一种无溶剂、常压、近室温的绿色方法,通过机械力直接诱导化学键断裂与转化^[90],为氟塑料的高值化回收提供了独特途径。该方法能够在温和条件下直接活化C-F键,将聚合物中的氟元素高效转化为高附加值的无机氟化物,实现氟的定向固定与资源回收。Hattori等人^[91]发展的“液体辅助研磨(LAG)”机械化学工艺即为一例:以叔丁醇钾为碱,四氢呋喃为辅助溶剂,通过球磨将PVDF转化为粉末状氟化钾试剂(KF-black)(图3)。在优化条件($n_{\text{PVDF}}:n_{\text{碱}}=2:1$, THF用量0.5 $\mu\text{L}/\text{mg}$,球磨频率30 Hz,时间60 min)下,KF产率可达97%。通过更换碱金属源,该方法还可用于制氟化钠(NaF)与氟化铯(CsF)。该工艺适用范围广,已成功扩展至PTFE、ETFE及聚氯三氟乙烯(PCTFE)等多种含氟聚合物,展现出良好的普适性。

除了碱金属盐辅助的机械化学工艺外,碱金属本身也可直接作为机械化学试剂,实现氟塑料的高效脱氟。例如,Lowe等人^[83]将PTFE粉末与廉价块状金属钠共同置于球磨机中,在室温下以30 Hz频率研磨1 h。固体核磁共振分析表明,PTFE特征信号基本消失,NaF的产率接近定量(98%)(图3)。针对实际废弃氟塑料成分复



图3 (网络版彩色)基于能场的选择性回收策略^[48,72,83,88-90]

Figure 3 (Color online) Selective recovery strategies based on energy fields^[48,72,83,88-90]

杂、含有填料及添加剂可能导致催化剂中毒等工业化痛点, 碱金属介导的机械化学方法展现出独特的抗干扰优势。该方法通过球磨将废料与K、Na等碱金属在室温、无溶剂条件下直接共研磨, 无需预处理即可有效规避杂质对催化活性的干扰。其核心机制在于: 机械能驱动碱金属通过单电子转移(SET)机制破坏C-F键, 该过程不依赖于特定的官能团或聚合物主链结构, 无论是对高分子量氟塑料、含氟小分子还是混合共聚物, 均能实现高效脱氟。与依赖液相环境的有机金属催化剂不同, 碱金属介导的机械化学过程不涉及易受杂质毒化的催化体系, 因而从源头上削弱了催化剂中毒的风险。以商用PTFE密封带为例, 该方法可实现90%以上的氟回收率, 验证了其对实际废料体系的良好适应性^[92]。上述结果进一步证实了机械化学在促进C-F键断裂方面的普适性, 并凸显其在多种催化体系中的辅助增强作用。

在碱金属直接还原之外, 磷酸盐介导的机械化学策略为氟塑料的温和脱氟与氟资源定向回收提供了另一条绿色路径。Yang等人^[72]发现, CaF_2 与磷酸盐在机械球磨过程中能够促使PTFE发生氟浸出现象, 并据此发展了一种磷酸盐介导的机械化学策略。在室温、35 Hz球磨频率下处理3~6 h, 磷酸钾(K_3PO_4)可近乎定量地将PTFE、PVDF等氟塑料中的氟转化为氟化钾(KF)与氟

磷酸钾($\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$)(图3)。通过调控 K_3PO_4 用量, 可在高效断裂C-F键的同时实现KF的回收与 K_3PO_4 的循环(回收率达99%)。该方法无需溶剂、条件温和、循环稳定性良好。所得产物KF与 $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ 可直接作为氟化试剂, 用于合成磺酰氟、酰氟及多种药物与农药中间体。该体系同样适用于消费级含氟制品(如PTFE胶带、PVDF管件)的回收处理。DFT计算表明, 磷酸盐的亲核性与PTFE降解效率呈正相关, 其中 K_3PO_4 对PTFE的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核进攻能垒最低。具体而言, C-F键断裂的吉布斯自由能垒($\Delta G^\ddagger \approx 31.8 \text{ kcal/mol}$)远低于C-F键均裂解离能($\sim 103 \text{ kcal/mol}$), 从理论上证实了亲核取代路径的动力学可行性。需要指出的是, 当前计算主要基于静态反应模型, 尚未充分考虑球磨过程中动态冲击、剪切及局部热效应等对能垒的协同降低作用, 相关机理仍有待深入探究。

除机械化学外, 超高温等离子体、超临界水热氧化与闪速焦耳热等能场调控技术同样展现出高效断裂C-F键的潜力, 有望成为氟塑料回收领域的前沿发展方向。其中, 超高温等离子体利用热等离子体产生数千摄氏度的极端高温及大量高活性自由基(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$), 能够在秒级内高效切断C-F键; 超临界水热氧化将水加热至亚临界点(374.3°C, 22.1 MPa)以上, 利用其优异的传质特性和强氧化性实现全氟有机物的高效分解;

闪速焦耳热目前已经在塑料降解领域有了较为广泛的应用^[93], 其通过脉冲电流瞬间加热材料, 有望使脱氟反应在毫秒至秒内完成. 尽管上述技术在含氟化合物处理方面展现出巨大潜力, 但其在真实氟塑料废弃物中的反应机制精细化调控与过程放大研究仍待深入.

2.3 键断裂回收方法对比

非选择性键断裂技术优势在于工艺成熟度高、反应动力学快、处理通量大, 适用于大规模集中处置氟塑料. 然而, 该类方法普遍面临能量密度要求高、反应温度窗口狭窄、产物选择性差等劣势, 易生成全氟或多氟烷基物质(PFAS)、氟化氢(HF)及剧毒全氟异丁烯(PFIB)等复杂副产物, 导致尾气处理成本高昂且资源化利用率偏低. 例如, 电子束加热技术尽管较传统热裂解能量利用效率高^[45], 但设备投资大且对废料组分敏感; 等离子体技术虽可实现PFAS零检出, 但其连续化运行稳定性差、能耗密集, 规模化推广受限.

选择性键断裂策略的核心优势在于反应条件温和、脱氟效率高、副产物可控, 并具备氟资源回收或高值化学品合成的潜力. 然而, 当前策略仍面临多重瓶颈: 催化剂成本较高、反应时间较长、多数体系停留于实验室或小试阶段, 且对复杂废料的适应性尚待验证. 例如, 催化矿化虽能将氟以稳定无机盐(如NaF、CaF₂)形式固定, 但碳骨架多被浪费, 反应后主要以碳酸盐、二氧化碳及无定形碳等形式存在^[72], 相关研究对其去向研究不足, 多数仅分析脱氟率, 而忽视所得碳材料的表面性质与性能, 未能实现碳资源的有效利用; 光催化和光电协同体系虽适用于精细化学品合成, 但受限于光遮蔽效应、固液界面接触不良及反应器设计复杂等问题; 机械化学方法(如磷酸盐或金属钠介导)在室温常压下即可实现近100%脱氟率, 部分介质可循环使用, 展现出绿色低碳的氟资源闭环回收潜力, 但其放大效应、反应均质性及对真实废氟塑料适用性仍需系统评估.

图4从能耗、经济性、碳排放、环境足迹和技术成熟度五个维度, 定性对比了氟塑料主流回收路径的综合性能. 以目前技术成熟度最高的热裂解为例, 其因为能量密度要求高、副产物污染大, 在能耗、碳排放及环境足迹方面具有明显劣势, 但作为唯一实现工业化生产的氟塑料化学回收方法, 其在经济效益上具有显著的规模效应; 而催化剂矿化等选择性C—F键断裂回收技术固定了氟资源, 在环境足迹方面优势明显, 具

备未来工业化的潜力. 综上所述, 未来研究应聚焦于高效低耗催化体系的理性设计、反应机理的深入解析、过程强化与放大验证, 以及废料组分适应性的精准调控, 以推动选择性断键技术向工业化应用迈进.

3 氟塑料的键保留回收技术

在传统热裂解过程中, 氟塑料的碳骨架随C—C键断裂降解为含氟有机小分子, 残余碳难以实现资源化利用. 类似地, 在高温矿化技术中, 碳骨架通常在氧气气氛下被氧化为CO、CO₂和COF₂等气态产物, 造成碳资源损失, 难以实现高值化转化. 近年来, 部分低温转化技术, 尤其是基于配体设计的有机金属催化体系, 能够精准调控反应路径, 在选择性脱除特定位置氟原子的同时, 实现对聚合物碳骨架的保留或可控重构. 例如, 可获得表面富含C=C键的改性材料, 或进一步将碳骨架转化为高附加值的功能材料.

Shiraishi等人^[94]提出了一种“非活化”路线, 可在室温下将PTFE转化为高比表面积多孔炭. 该方法采用溶解于二甲醚的锂-萘自由基负离子与50 μm PTFE薄膜反应, 实现彻底脱氟与碳化, 生成由LiF纳米晶和富碳骨架组成的复合物. 随后, 通过不同温度的热处理(70℃, 空气, 2 d; 350℃或700℃, N₂, 1 h)并洗除LiF, 分别制得三种多孔炭材料: PTFE_{r70}、PTFE_{r350}和PTFE_{r700}. 表征结果表明, 随着热处理温度升高, LiF晶粒逐渐长大, 材料中介孔比例相应增加, 形成具有片状形貌的多孔级结构. 该研究证明, 通过调控LiF晶粒的尺寸与凝聚行为, 无需传统物理或化学活化步骤, 即可直接从PTFE中制备出孔结构可调的高性能多孔炭, 为功能碳材料的绿色合成提供了新策略.

在机械化学作用下, 瞬时局域应力集中优先作用于电负性最高的F原子, 使其偏离平衡位置, 引发C—F键的弹塑性变形, 而C—C键所受影响相对较小. 在催化剂协同下, 该过程可实现C—F键的选择性断裂, 同时保持碳骨架基本完整. 例如, Hattori等人^[91]发展的LAG方法在100℃条件下, 能够以中等至良好的产率从不同氟塑料中获得KF-black材料(PTFE 42%、PCTFE 52%、ETFE 70%). 该材料具有显著的应用潜力, 可作为高效亲核氟化试剂, 用于合成磺酰氟及构筑S—F、C(sp²)—F与C(sp³)—F键, 其氟化效率与市售KF相当, 可作为其理想替代品. 此外, KF-black在无溶剂机械化学条件下也能高效促进卤素交换反应及叔醇的脱氧氟化反应, 展现出灵活的反应适用性.

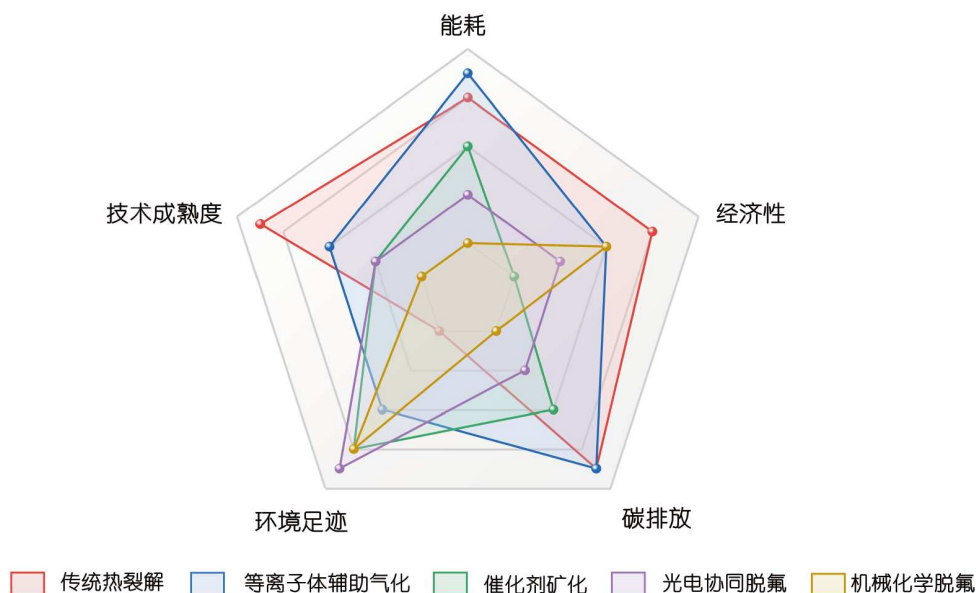


图4 (网络版彩色)氟塑料主流回收路径综合性能对比雷达图

Figure 4 (Color online) Radar chart comparing the overall performance of mainstream fluoroplastics recycling pathways

相较于键断裂回收方式, 键保留回收策略在保留碳骨架完整的前提下, 通过选择性化学反应实现氟塑料的闭环循环或功能化升级, 是近年来兴起的前沿方向。目前, 相关研究尚处于起步阶段, 公开报道较少, 多数工作仍作为氟塑料键断裂回收的衍生或伴随性探索出现。如何在氟塑料脱氟过程中有效维持碳链结构并实现其高值化利用, 仍是该领域亟待深入探索的前沿问题。

4 氟塑料升级改性再生

氟塑料的改性再生是指在基本保持其C-C与C-F主链结构的前提下, 通过化学方法调控材料的表面特性、组成或形态, 从而赋予其新的性能、拓展应用范围或实现功能化回收^[95]。其中, 接枝改性是实现该目标的主要途径, 其核心在于在不破坏含氟聚合物稳定骨架的基础上, 向分子链中引入官能团侧链^[96]。该方法可有效调节材料的表面性质、反应活性及界面相容性, 进而提升其综合性能, 推动高值化再生利用。

在众多接枝改性方向中, 亲水化改性近年来逐渐成为研究热点。氟塑料因C-F键的强疏水特性而难以应用于需要良好亲水性的领域, 通过引入亲水基团能够有效改变这一固有局限^[97]。例如, Herlem等人^[98]提出了一种在室温、常压条件下“一锅法”实现的脱氟胺

化接枝新策略。该方法在氩气气氛中, 将金属锂与乙二胺、二乙烯三胺或1,3-二氨基丙烷原位转化为锂烷基酰胺。体系中的 Li^+ 与酰胺负离子可对PTFE、PVF等含氟聚合物中的氟原子发起协同的亲核/亲电进攻, 高效断裂C-F键并同步接枝-NH-/NH₃基团。该反应以LiF为唯一副产物, 在6 h内即可实现深度达数百微米乃至整体的材料功能化。改性后, 材料氟含量从约70%显著降至12%~25%, 并引入约16%的氮元素。这一化学结构的转变成功将材料从疏水转变为亲水, 同时使其力学性能提升了约30%, 为氟塑料的功能化再生与高值化应用提供了新途径。

除上述化学还原接枝法外, 光引发接枝聚合因其操作简便、条件温和且易于放大^[99], 同样成为氟塑料亲水化改性的重要手段。Du等人^[100]发展了一种基于紫外光引发的表面接枝聚合技术, 用于氟塑料的亲水化改性。该方法采用高强度紫外光(15000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)活化PTFE表面, 进而接枝丙烯酸或N,N-二甲基丙烯酰胺等亲水性单体。改性后, PTFE表面粗糙度显著降低, 剥离强度提升至原始材料的6倍。该技术不仅为PTFE的表面功能化提供了新途径, 也可为燃料电池膜改性等应用构建高效的通用平台。

与上述光引发方法相比, 等离子体接枝聚合凭借无需光敏剂、可在常压下实现深度表面改性的特点,

展现出独特的应用优势。Okubo等人^[101]开发了一种基于常压非热等离子体的接枝聚合技术,用于PTFE的表面功能化。该方法在60℃、氩气气氛下,利用等离子体产生的高能电子断裂PTFE表层的C-F键,生成碳中心自由基,进而与经等离子体活化的丙烯酸单体发生接枝聚合,在PTFE表面形成均匀的聚丙烯酸亲水层。改性后的材料表现出优异的剥离强度、热稳定性与黏接性能,可满足高频电缆、汽车软管及医疗设备等对材料可靠性要求较高的尖端领域的需求。

上述表面接枝改性虽能有效改善氟塑料的亲水性与黏接性能,但接枝层与基体之间多为共价键合,难以实现材料的循环再利用。为此,研究者开始探索兼具高性能与可回收性的接枝共聚物体系。Wang等人^[102]开发了一种侧链可闭环选择性回收的含氟接枝共聚物:以聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯(PVDF-CTFE)为主链,经4-乙炔基苄醇单元修饰后接枝聚三亚甲基碳酸酯(PTMC)侧链,得到兼具高离子电导率和优异机械性能的接枝共聚物(FC-H-T),可用作锂电池的聚合物电解质。通过甲醇解反应,PTMC侧链可从主链上选择性解离,回收得到高介电常数、耐苛刻环境的含氟主链(FC-H),适用于电容器和防腐涂层。解离产物1,3-丙二醇可进一步环化生成TMC单体,用于重新合成PTMC并再次接枝到FC-H主链上,实现接枝共聚物的重构。重构后的材料在电化学性能上与原始材料相当。该方法在不破坏含氟主链的前提下实现了对接枝共聚物中某一组分的选择性化学回收,充分发挥了含氟主链的稳定性优势,具有更高的能效和材料利用率。

总体而言,氟塑料改性再生领域已取得显著进展,通过在温和条件下选择性断裂C-F键并引入亲水基团,实现了对材料表面性质与本体性能的有效调控。然而,当前研究多集中于通过亲水化改性提升材料的黏接强度、相容性或特定功能指标。如何在接枝功能化的同时,更精准地调控并利用碳骨架结构,进而开发更高附加值的再生材料或化学品,仍是未来需要系统深入探索的方向。

5 挑战与展望

本文系统梳理了废弃氟塑料化学回收领域的关键技术路线与最新研究进展,并对未来发展趋势进行了综合分析,旨在为相关研究提供清晰的技术脉络与前瞻性的学术视角,推动氟塑料化学回收在基础研究与技术创新的协同突破。尽管该领域近年来取得了显著

进展,但在机理认知、过程调控与产业化应用方面仍面临一系列关键挑战,有待进一步深入研究。

从“脱氟”向“固氟、用氟、保碳”一体化策略的转变仍有待突破。当前研究多聚焦于高效脱氟,即通过热、光、电等方式断裂C-F键,而对氟元素的后续固定和资源化利用关注不足。即使实现了脱氟,若氟以HF、挥发性有机氟等形式释放,仍将造成严重的二次污染。近年来,基于机械化学或催化作用的键选择性断裂技术已能实现近定量脱氟与回收,固氟相关研究也逐渐展开。未来需着力发展“脱氟、固氟、用氟”一体化流程,重点探究氟离子在反应体系中的稳定固定途径,避免其转化为有毒或易挥发性氟化物;同时,应将固定的氟(如KF、NaF等)作为氟化工原料,用于合成含氟医药、农药、电解质等高附加值产品。此外,脱氟后碳骨架的高效转化也需同步推进。通过在脱氟阶段引入有机金属、碱金属催化剂等功能试剂,可在实现脱氟的同时保留碳骨架并赋予其功能化潜力。固氟、用氟与保碳的协同进行,有助于提升化学回收的整体效率,逐步构建从废氟塑料到高值化学品的闭环回收体系。

快速高效脱氟与可控转化机制认识不足。常规热解通常需要5 min以上的时间窗口,时间延长易导致有害含氟有机物泄漏及碳资源损失。相比之下,超高温等离子体、超临界水热氧化及闪速焦耳热等方法为实现氟塑料的超快速脱氟与氟元素固定提供了新的技术路径。例如,针对PFAS污染土壤,已有研究采用2000 K以上的闪速焦耳热技术,在0.5 s内实现了98%的氟固定率^[103];然而,对于结构类似的氟塑料,此类快速脱氟方案的系统性研究仍较为缺乏。在极短反应时间内,如何在实现高效脱氟的同时避免过度碳化或生成难控副产物,是首要关键挑战。此外,闪速反应装置往往成本高、稳定性不足,难以满足连续化与规模化运行的要求,制约了其实际应用。未来需加强极端条件下氟塑料快速脱氟的机理研究与过程调控,探索更多新兴技术的工程化潜力,推动该方向从实验室走向实际应用。

现有技术对复杂实际体系的适应性有限。实验室研究多基于纯品PTFE或PVDF,而实际废弃氟塑料成分复杂,常含有填料、添加剂、油墨及多层复合结构,现有回收体系难以高效处理。添加剂(如增塑剂、阻燃剂)可能参与竞争反应、毒化催化剂或生成有毒副产物(如PFAS),需系统探究其影响机制。此外,不同物理形态(薄膜、块体、纤维)的废料在现有方法中处理效

率差异显著^[104], 缺乏普适的预处理与反应工程方案. 针对共混或复合氟塑料(如PTFE/玻璃纤维、FEP/金属涂层)的分离与选择性降解技术尚属空白, 亟待发展与相匹配的预处理-定向转化集成工艺.

氟塑料化学回收工业化与产品化程度仍然较低. 尽管实验室研究已发展出多种高效催化体系, 但目前大多局限于克级规模, 与实际工业应用存在显著差距. 研究普遍缺乏全生命周期分析(LCA)与技术经济评估(TEA), 难以比较不同路径的能耗、成本、碳足迹及环境效益. 此外, 回收产物(如再生氟盐、改性功能化材料)缺乏统一质量标准, 与下游氟化工及材料产业的衔

接不畅, 尚未形成稳定的供应链与市场支撑. 未来应着力构建基础研究到中试验证再到产业示范的创新链条, 同步推动标准建立与市场培育, 以加速该技术的产业化进程.

总体而言, 氟塑料的化学回收技术正朝着高效、低能耗与环境友好的方向不断演进. 未来的研究重点应聚焦于发展更加温和、高效且可调控的催化体系, 在提高氟元素回收率的同时, 着力提升其资源化价值. 同时, 需系统评估并严格控制反应过程与产物的环境安全性, 并积极探索废弃氟塑料向高价值单体或化学品升级转化路径, 从而推动其实现可持续的闭环循环.

参考文献

- Persson L, Carney Almroth B M, Collins C D, et al. Outside the safe operating space of the planetary boundary for novel entities. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 1510–1521
- Ellis L D, Rorrer N A, Sullivan K P, et al. Chemical and biological catalysis for plastics recycling and upcycling. *Nat Catal*, 2021, 4: 539–556
- Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700782
- Yue S, Wang P, Yu B, et al. From plastic waste to treasure: selective upcycling through catalytic technologies. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2302008
- Xu Z, Gao T, Liu X, et al. Upcycling of waste plastics: strategies, status-quo, and prospects (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2025, 70: 2862–2877 [许振, 高通, 刘雪琪, 等. 废弃塑料的升级回收利用: 策略、现状与前景. 科学通报, 2025, 70: 2862–2877]
- Hauschild M Z, Bjørn A. Pathways to sustainable plastics. *Nat Sustain*, 2023, 6: 487–488
- Cabernard L, Pfister S, Oberschelp C, et al. Growing environmental footprint of plastics driven by coal combustion. *Nat Sustain*, 2022, 5: 139–148
- Liu W J. Pyrolytic resource utilization of waste electronic plastics and the migration and release of brominated flame retardants during the process (in Chinese). *Energy Environ Protect*, 2024, 38: 67–77 [刘武军. 废弃电子塑料热解资源化及过程中溴化阻燃剂的迁移转化及释放. 能源环境保护, 2024, 38: 67–77]
- Wong G W K. Options for multiple food allergies — Food avoidance or pharmacologic treatment? *N Engl J Med*, 2024, 390: 946–948
- Chen J, Wu J, Sherrell P C, et al. How to build a microplastics-free environment: strategies for microplastics degradation and plastics recycling. *Adv Sci*, 2022, 9: 2103764
- An H, Zhang Y. Neurotoxic effects of microplastics and triclosan on zebrafish (in Chinese). *Energy Environ Protect*, 2023, 37: 131–139 [安浩, 张宴. 微塑料和三氯生对斑马鱼的神经毒性效应研究. 能源环境保护, 2023, 37: 131–139]
- Cox K D, Covernton G A, Davies H L, et al. Human consumption of microplastics. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 7068–7074
- Elgharabawy A S, Ali R M. A comprehensive review of the polyolefin composites and their properties. *Heliyon*, 2022, 8: e09932
- Wheeler Jr R N. Poly(vinyl chloride) processes and products. *Environ Health Perspect*, 1981, 41: 123–128
- Howell B K. Life-cycle analysis: polyvinyl chloride packaging. *Br Food J*, 1991, 93: 23–29
- Zwintsch A, Blümlein K. P20-11 EU project REMADYL – hazard and risk assessment in the removal of legacy substances from polyvinylchloride (PVC). *Toxicol Lett*, 2024, 399: S297
- Zhu M, Jiang X. Valorization of harmful substances in the chemical recycling of polyvinyl chloride. *Green Chem*, 2025, 27: 1909–1938
- Barili S, Bernetti A, Sannino C, et al. Impact of PVC microplastics on soil chemical and microbiological parameters. *Environ Res*, 2023, 229: 115891
- Chen Y Y, Cheng X T, Zeng Y Q. The occurrence of microplastic in aquatic environment and toxic effects for organisms. *Int J Environ Sci Technol*, 2023, 20: 10477–10490
- Xia B, Sui Q, Du Y, et al. Secondary PVC microplastics are more toxic than primary PVC microplastics to *Oryzias melastigma* embryos. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127421
- Zhao B, Rehata P, Yang Z, et al. The potential toxicity of microplastics on human health. *Sci Total Environ*, 2024, 912: 168946
- Houssini K, Li J, Tan Q. Complexities of the global plastics supply chain revealed in a trade-linked material flow analysis. *Commun Earth*

- [Environ](#), 2025, 6: 257
- 23 Lee Q Y, Li H. Photocatalytic degradation of plastic waste: a mini review. [Micromachines](#), 2021, 12: 907
- 24 Ellis D A, Mabury S A, Martin J W, et al. Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. [Nature](#), 2001, 412: 321–324
- 25 Shen Y, Wang L, Ding Y, et al. Trends in the analysis and exploration of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in environmental matrices: a review. [Crit Rev Anal Chem](#), 2024, 54: 3171–3195
- 26 Hamid H, Li L Y, Grace J R. Aerobic biotransformation of fluorotelomer compounds in landfill leachate-sediment. [Sci Total Environ](#), 2020, 713: 136547
- 27 Dong L, Zhi W, Li W, et al. Parameters optimization for decontamination and fine physical regeneration pathways of polypropylene plastics from waste lunchboxes. [J Hazard Mater](#), 2024, 470: 134247
- 28 Haynes W M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2014
- 29 Tantardini C, Oganov A R. Thermochemical electronegativities of the elements. [Nat Commun](#), 2021, 12: 2087
- 30 Sato Y, Itoh K, Hagiwara R, et al. On the so-called “semi-ionic” C–F bond character in fluorine–GIC. [Carbon](#), 2004, 42: 3243–3249
- 31 Stølevik R, Postmyr L. Variations in halogen-carbon and halogen-silicon bond lengths of haloalkanes and halosilanes. [J Mol Structure](#), 1996, 375: 273–284
- 32 Korzeniowski S H, Buck R C, Newkold R M, et al. A critical review of the application of polymer of low concern regulatory criteria to fluoropolymers II: fluoroplastics and fluoroelastomers. [Integrated Environ Assessment Manage](#), 2023, 19: 326–354
- 33 Zong H Z, Xu H M, Zhang S K, et al. A review of the application of Al/PTFE reactive materials in damage and defense applications. [J Energetic Mater](#), 2025, 1–36
- 34 Liu H, Huang Q, Wang Y, et al. PTFE conductive membrane for EVMD process and the application of electro-catalysis. [Separation Purification Tech](#), 2017, 187: 327–333
- 35 Wang T, Wang Y, Dang F, et al. Optimizing solvent dipole moment enables PVDF to improve piezoelectric performance. [Nanotechnology](#), 2024, 35: 075501
- 36 Ahbab N, Naz S, Xu T B, et al. A comprehensive review of piezoelectric PVDF polymer fabrications and characteristics. [Micromachines](#), 2025, 16: 386
- 37 Blaga A. Use of plastics in solar energy applications. [Sol Energy](#), 1978, 21: 331–338
- 38 Li Y, Luo J, Jiang Y. C–F bond functionalizations *via* fluorinated carbenes. [Org Chem Front](#), 2023, 10: 5782–5804
- 39 Kholkin A, Alikin D, Shur V, et al. Local piezoelectric properties of doped biomolecular crystals. [Materials](#), 2021, 14: 4922
- 40 Meng X, Jin G, Yang R. A quantum chemical and molecular dynamics simulation study on photo-oxidative aging of polyethylene: mechanism and differences between crystalline and amorphous phases. [Polym Degradation Stability](#), 2023, 217: 110536
- 41 An L, Kou Z, Li R, et al. Research progress in fuel oil production by catalytic pyrolysis technologies of waste plastics. [Catalysts](#), 2024, 14: 212
- 42 Dennerlein K, Kiesewetter F, Kilo S, et al. Dermal absorption and skin damage following hydrofluoric acid exposure in an *ex vivo* human skin model. [Toxicol Lett](#), 2016, 248: 25–33
- 43 Dalmijn J, Glüge J, Scheringer M, et al. Emission inventory of PFASs and other fluorinated organic substances for the fluoropolymer production industry in Europe. [Environ Sci-Processes Impacts](#), 2024, 26: 269–287
- 44 Zhang Z, Du G, Ji P, et al. Study on the preparation of TFE by pyrolyzing waste PTFE (in Chinese). *Chin J Environ Eng*, 2007: 141–144 [张宗礼, 杜刚, 吉鹏举, 等. 废聚四氟乙烯回收生产四氟乙烯单体的研究. *环境工程学报*, 2007: 141–144]
- 45 Yu H, Idesaki A, Yoshimura K, et al. Effects of temperature on the decomposition of PTFE induced by electron beam irradiation. [Radiat Phys Chem](#), 2025, 237: 113029
- 46 Araki T, Ota H, Murata Y, et al. Room-temperature defluorination of PTFE and PFAS via sodium dispersion. [Nat Commun](#), 2025, 16: 6526
- 47 Hlavatý J, Kavan L, Bastl Z. Simultaneous fluorine elimination and alkylation of poly(tetrafluoroethylene). [Angew Makromol Chem](#), 1996, 238: 165–175
- 48 Fu J, Liu Y, Chen Y, et al. Electrophotocatalysis for reductive defluorination of PTFE and PFASs. [Angew Chem Int Ed](#), 2025, 64: e202422043
- 49 Améduri B, Hori H. Recycling and the end of life assessment of fluoropolymers: recent developments, challenges and future trends. [Chem Soc Rev](#), 2023, 52: 4208–4247
- 50 Lewis E E, Naylor M A. Pyrolysis of polytetrafluoroethylene. [J Am Chem Soc](#), 1947, 69: 1968–1970
- 51 Song C, Zhao Y, Liu Z, et al. Plasma-generated free electrons induced perfluorooctanoic acid efficient degradation at the gas–liquid interface. [Environ Sci Technol](#), 2025, 59: 9332–9343
- 52 Hussein Z A, Shakor Z M, Alzuhairi M, et al. Thermal and catalytic cracking of plastic waste: a review. [Int J Environ Anal Chem](#), 2023, 103: 5920–5937
- 53 Liu Z, Chang S H, Mailhot G. Emerging biochemical conversion for plastic waste management: a review. [Molecules](#), 2025, 30: 1255

- 54 Lee T, Jung S, Lee S, et al. Production of aviation fuel via thermal cracking of plastic waste. [Energy Convers Manage](#), 2024, 315: 118827
- 55 Rahman M H, Bhoi P R, Menezes P L. Pyrolysis of waste plastics into fuels and chemicals: a review. [Renew Sustain Energy Rev](#), 2023, 188: 113799
- 56 Wang Y, Wen M, Han J, et al. Pyrolysis kinetics of gas-phase polyvinylidene fluoride (PVDF): a DFT study. [Fuel](#), 2026, 405: 136459
- 57 O'shea M L, Morterra C, Low M J D. Spectroscopic studies of carbons. XVII. Pyrolysis of polyvinylidene fluoride. *Mater Chem Phys*, 1990, 26: 193–209
- 58 Choi S S, Kim Y K. Microstructural analysis of poly(vinylidene fluoride) using benzene derivative pyrolysis products. [J Anal Appl Pyrolysis](#), 2012, 96: 16–23
- 59 Puts G, Crouse P, Ameduri B. Thermal degradation and pyrolysis of polytetrafluoroethylene. In: Smith D W, Iacono S T, Iyer S S, eds. *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014. 81–104
- 60 Liang X X, Zhang X P. Pyrolysis of polytetrafluoroethylene (in Chinese). *Chem Ind Eng*, 2008, 25: 314–318 [梁翹翹, 张小平. 聚四氟乙烯热裂解研究. *化学工业与工程*, 2008, 25: 314–318]
- 61 Simon C M, Kaminsky W. Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis. [Polym Degradation Stability](#), 1998, 62: 1–7
- 62 Dolatabad A A, Zhang X, Mai J, et al. Thermal decomposition of fluoropolymers: stability, decomposition products, and possible PFAS release. [J Hazard Mater](#), 2025, 496: 139322
- 63 Abou Elmaaty T, Okubayashi S, Elsisi H, et al. Electron beam irradiation treatment of textiles materials: a review. [J Polym Res](#), 2022, 29: 117
- 64 Guo J, Zhang P, Sun H. Chemical degradation of PFAS in aquatic environments: technological advances and mechanistic insights (in Chinese). [Chin Sci Bull](#), 2026, 71: 2616–2633 [郭家磊, 张鹏, 孙红文. 水环境中全/多氟烷基化合物的化学降解: 技术进展与机理分析. *科学通报*, 2026, 71: 2616–2633]
- 65 Porandla R. RETRACTED: optimizing electron-beam photothermal pyrolysis parameters for enhanced molecular biodegradability of polyvinyl chloride plastics. [Macro Mater Eng](#), 2025, 310: 2400257
- 66 Manfredi G. Preface to special topic: plasmonics and solid state plasmas. [Phys Plasmas](#), 2018, 25: 031701
- 67 Wagner T, Rohnke M, Janek J. Long-term degradation study of polytetrafluoroethylene in a low temperature oxygen plasma. [Polym Degradation Stability](#), 2024, 229: 110989
- 68 Chu C, Ma L L, Alawi H, et al. Mechanistic exploration of polytetrafluoroethylene thermal plasma gasification through multiscale simulation coupled with experimental validation. [Nat Commun](#), 2024, 15: 1654
- 69 Wickersham L C, Mattila J M, Krug J D, et al. Characterization of PFAS air emissions from thermal application of fluoropolymer dispersions on fabrics. [J Air Waste Manage Assoc](#), 2023, 73: 533–552
- 70 Guo X, Zhang Y, Lai X, et al. C(sp³)–F bond activation by Lewis base-boryl radicals via concerted electron-fluoride transfer. [Angew Chem Int Ed](#), 2025, 64: e202415715
- 71 Tasker S, Chambers R D, Badyal J P S. Surface defluorination of PTFE by sodium atoms. [J Phys Chem](#), 1994, 98: 12442–12446
- 72 Yang L, Chen Z, Goult C A, et al. Phosphate-enabled mechanochemical PFAS destruction for fluoride reuse. [Nature](#), 2025, 640: 100–106
- 73 Yan G, Qiu K, Guo M. Recent advance in the C–F bond functionalization of trifluoromethyl-containing compounds. [Org Chem Front](#), 2021, 8: 3915–3942
- 74 Xia S, Zhong W, Li T, et al. Au–Mn bond formal metathesis with Ar–F via synergistic bimetallic activation. [J Am Chem Soc](#), 2025, 147: 37779–37787
- 75 Dong Z, Chen W, Xu K, et al. Understanding the structure–activity relationships in catalytic conversion of polyolefin plastics by zeolite-based catalysts: a critical review. [ACS Catal](#), 2022, 12: 14882–14901
- 76 Harsanyi A, Sandford G. Organofluorine chemistry: applications, sources and sustainability. [Green Chem](#), 2015, 17: 2081–2086
- 77 Yanagihara N, Katoh T. Mineralization of poly(tetrafluoroethylene) and other fluoropolymers using molten sodium hydroxide. [Green Chem](#), 2022, 24: 6255–6263
- 78 Yang X, Li C, Wang W, et al. A chemical route from PTFE to amorphous carbon nanospheres in supercritical water. [Chem Commun](#), 2004, 40: 342
- 79 Wang Q, Cao F, Chen Q. Formation of carbon micro-sphere chains by defluorination of PTFE in a magnesium and supercritical carbon dioxide system. [Green Chem](#), 2005, 7: 733
- 80 Kumar S, Mohan B, Tao Z, et al. Incorporation of homogeneous organometallic catalysts into metal–organic frameworks for advanced heterogenization: a review. [Catal Sci Technol](#), 2021, 11: 5734–5771
- 81 Costello C A, McCarthy T J. Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) with benzoic dianion. [Macromolecules](#), 1984, 17: 2940–2942
- 82 Sheldon D J, Parr J M, Crimmin M R. Room temperature defluorination of poly(tetrafluoroethylene) by a magnesium reagent. [J Am Chem Soc](#), 2023, 145: 10486–10490
- 83 Lowe M E, Gallant B M, Davison N, et al. A reductive mechanochemical approach enabling direct upcycling of fluoride from

- polytetrafluoroethylene (PTFE) into fine chemicals. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 40895–40899
- 84 Huang D, de Vera G A, Chu C, et al. Single-atom Pt catalyst for effective C–F bond activation via hydrodefluorination. *ACS Catal*, 2018, 8: 9353–9358
- 85 Lin J, Hu K, Wang Y, et al. Tandem microplastic degradation and hydrogen production by hierarchical carbon nitride-supported single-atom iron catalysts. *Nat Commun*, 2024, 15: 8769
- 86 Gao Y, Pan B, Wang Y, et al. Bioinspired single-atom nanozymes for microplastic degradation. *Chem Commun*, 2025, 61: 7466–7469
- 87 Gao R, Mao S, Lu B, et al. Efficient upcycling of polyolefin waste to light aromatics via coupling C–C scission and carbonylation. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202424334
- 88 Zhang H, Chen J X, Qu J P, et al. Photocatalytic low-temperature defluorination of PFASs. *Nature*, 2024, 635: 610–617
- 89 Liu X, Sau A, Green A R, et al. Photocatalytic C–F bond activation in small molecules and polyfluoroalkyl substances. *Nature*, 2025, 637: 601–607
- 90 Aydonat S, Hergesell A H, Seitzinger C L, et al. Leveraging mechanochemistry for sustainable polymer degradation. *Polym J*, 2024, 56: 249–268
- 91 Hattori M, Saha D, Bacho M Z, et al. Mechanochemical pathway for converting fluoropolymers to fluorochemicals. *Nat Chem*, 2025, 17: 1480–1487
- 92 Hattori M, Kiyono T, Zhao Z, et al. Upcycling of PTFE and PVDF to fluorochemicals through mechanochemical process. *Nat Commun*, 2025, 17: 669
- 93 Ren Z, Gao F, Deng B. Recent advances in waste plastics upcycling by flash Joule heating (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2026, doi: 10.1360/CSB-2025-6023 [任振宇, 高凡, 邓兵. 闪速焦耳热废塑料升级回收研究进展. 科学通报, 2026, doi: 10.1360/CSB-2025-6023]
- 94 Shiraishi S, Hiruma D, Onuma Y, et al. Preparation of porous carbon with defluorination of PTFE by radical anion. *TANSO*, 2000, 2000(195): 395–399
- 95 Pavlenko V I, Kashibadze V V, Noskov A V, et al. Radiation-thermal modification of fluoroplastic composite and evaluation of its radiation-protective characteristics. *Mater Chem Phys*, 2025, 330: 130162
- 96 Cui X. Study progress on modification of polytetrafluoroethylene (in Chinese). *Organo-Fluorine Ind*, 2009, (3): 52–58 [崔小明. 工程塑料聚四氟乙烯改性研究进展. 有机氟工业, 2009, (3): 52–58]
- 97 Ross G J, Watts J F, Hill M P, et al. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment Part 2. Process modification by the use of phase transfer catalysts. *Polymer*, 2001, 42: 403–413
- 98 Herlem G, Roina Y, Fregnaux M, et al. Direct defluorination and amination of polytetrafluoroethylene and other fluoropolymers by lithium alkylamides. *Molecules*, 2024, 29: 3045
- 99 Qi Y, Wang Y, Zhao C, et al. Photo-graft modification of fluoropolymer surface and its bonding properties with EVA hot melt adhesive (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 3623–3630 [祁源, 王印典, 赵长稳, 等. 含氟聚合物表面光接枝改性及其与EVA热熔胶粘接性能. 科学通报, 2018, 63: 3623–3630]
- 100 Du W, Li C, Zhao C, et al. Mild photochemical surface modification of fluoropolymer by aliphatic amine under UV irradiation. *Appl Surf Sci*, 2025, 698: 163071
- 101 Okubo M. Nonthermal plasma surface modification of fluoropolymer plastic films: a review (invited paper). *J Electrostatics*, 2025, 137: 104114
- 102 Wang W, Li Z, Li L, et al. Closed-loop and selective recyclable fluoro-containing graft copolymers with diverse applications. *Adv Mater*, 2025, 37: 2505158
- 103 Cheng Y, Deng B, Scotland P, et al. Electrothermal mineralization of per- and polyfluoroalkyl substances for soil remediation. *Nat Commun*, 2024, 15: 6117
- 104 Yu W, Chen L, Zhang X, et al. Sustainable recycling and upgrading of waste polytetrafluoroethylene: current progress and prospect. *Resour Conservation Recycling*, 2025, 215: 108143

Summary for “氟塑料化学回收研究进展与发展趋势”

Research progress and development trends in the chemical recycling of fluoroplastics

Yanzhen Chen^{1,2†}, Dongxu Liu^{1,2†}, Weijie Zhang^{1,2}, Jun Guan³ & Qingqing Mei^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Soil Pollution Control and Safety, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

² College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

³ Zhejiang Jiaren New Material Co., Ltd., Shaoxing 312000, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding author, E-mail: meiqq@zju.edu.cn

Fluoroplastics are characterized by exceptionally strong carbon–fluorine (C–F) bonds, which endow them with outstanding chemical inertness, thermal stability, and excellent dielectric and surface characteristics. These attributes have made them indispensable in a wide range of high-technology applications. However, this same stability also underlies their environmental persistence. Discarded fluoroplastics are extremely resistant to degradation under natural conditions and can accumulate as “persistent pollutants”, posing serious threats to ecosystem integrity and the sustainable use of resources. Conventional end-of-life disposal methods, such as incineration and landfilling, suffer from significant drawbacks. Consequently, there is an urgent need to develop efficient, safe, and economically viable recycling technologies that can convert this challenging waste into valuable resources.

This review provides a comprehensive overview of recent advances in the chemical recycling of fluoroplastics, with a particular emphasis on strategies based on the controlled cleavage and transformation of their chemical bonds. It begins by examining the fundamental properties of fluoroplastics, clarifying how the high bond dissociation energy and strong polarity of the carbon–fluorine (C–F) bond jointly determine both their exceptional performance and their environmental persistence. The review then systematically discusses two major technological pathways. The first pathway involves non-selective bond-cleavage approaches, such as conventional pyrolysis, electron-beam heating, and plasma-assisted gasification. Although their thermal processes can decompose fluoroplastics, they generally lack selectivity and tend to break C–C and C–F bonds simultaneously, resulting in complex mixtures of fluorinated products, including hazardous small molecules. The second pathway is more recent and highly promising, centering on the selective activation and cleavage of the C–F bond itself. This approach encompasses catalytic strategies employing alkali metals, metal hydroxides, or organometallic complexes, aiming either to mineralize fluorine into stable inorganic salts (e.g., NaF and CaF₂) or to directly convert it into value-added fluorinated reagents. In addition, energy-assisted techniques such as photocatalysis, photoelectrocatalysis, and mechanochemistry have emerged as powerful tools for achieving efficient defluorination under much milder conditions. Beyond defluorination, this review also covers recent progress in the recovery and upgrading/modification of the carbon backbone. These strategies seek to preserve or functionalize the carbon framework after selective defluorination, enabling the conversion of waste fluoroplastics into high-surface-area porous carbons or materials bearing new functional groups with enhanced properties, such as improved hydrophilicity or adhesion. Accordingly, the field is evolving from a sole focus on defluorination toward an integrated paradigm of “fluorine fixation – fluorine utilization – carbon preservation”. This holistic approach aims to realize closed-loop recycling of fluorine resources while maximizing the value recovered from the carbon backbone.

In summary, although substantial progress has been achieved at the laboratory scale, several critical challenges still hinder large-scale implementation. These include the limited adaptability of existing methods to complex, real-world waste streams containing additives and composite materials; an incomplete mechanistic understanding of ultrafast transformation processes; and significant gaps in techno-economic analysis and life-cycle assessment. Future research should prioritize the development of greener and more efficient catalytic systems, the intensification and integration of recycling processes, and the establishment of relevant standards to bridge the gap between laboratory innovation and industrial deployment. By addressing these challenges, chemical recycling technologies can pave a sustainable circular-economy pathway for fluoroplastics, transforming persistent pollutants into valuable sources of chemical feedstocks and advanced materials.

fluoroplastics, chemical recycling, resource recovery, high-value valorization, defluorination

doi: [10.1360/CSB-2026-0208](https://doi.org/10.1360/CSB-2026-0208)